Ueber

Tolanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität München

von

C. Lintner

aus Weihenstephan bei Freising.

München, 1882.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber

Tolanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität München

von

C. Lintner

aus Weihenstephan bei Freising.

München, 1882.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber

Tolanderivate.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. A. Baeyer in München während des Winters 1881/82 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Baeyer für die freundliche Theilnahme, die er stets an dieser Arbeit genommen, meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0175

Die Arbeiten Zinins, Limprichts, Schwanerts und einiger anderer Chemiker hatten die Entdeckung und Charakterisirung einer Reihe von Verbindungen zur Folge, welche einerseits als Umwandlungsprodukte des Bittermandelöls erscheinen, andrerseits auch mit dem Dibenzyl in nahem genetischen Zusammenhange stehen. Man kann das Dibenzyl als Stammsubstanz aller jener Verbindungen betrachten und dieselben theils durch Eintritt der Halogene, des Stauerstoffs, des Hydroxyls an die Stelle von H in der $C\ H_2 — C\ H_2$ Gruppe des Dibenzyls, theils durch Austritt von Wasserstoff aus derselben Gruppe entstanden denken, wie sich das in der folgenden Reihe ausdrückt:

$C_6\ H_5\ C_{'}\ H_2$	$C_6\ H_5\ C_{'}\ Cl\,H$	$C_6\ H_5\ C_{'}\ Cl_2$
$C_6\ H_5\ C\ H_2$	$C_6\ H_5\ C\ Cl\,H$	$C_6\ H_5\ C\ Cl_2$
Dibenzyl	Stilbenchlorid	Tolantetrachlorid
$C_6\ H_5\ C_{'}\ H\ OH$	$C_6\ H_5\ C_{'}\ O$	$C_6\ H_5\ C_{'}\ O$
$C_6\ H_5\ C\ H\ OH$	$C_6\ H_5\ CH\ OH$	$C_6\ H_5\ C\ O$
Hydrobenzoin	Benzoin	Benzil
$C_6\ H_5\ C_{''}\ H$	$C_6\ H_5\ C_{''}\ Cl$	$C_6\ H_5\ C_{'''}$
$C_6\ H_5\ C\ H$	$C_6\ H_3\ C\ Cl$	$C_6\ H_5\ C$
Stilben	Tolandichlorid	Tolan

Diese Körper zeigen in vieler Hinsicht ein interessantes Verhalten, sowohl in ihren chemischen wie physikalischen

Eigenschaften; namentlich sind es die in dieser Gruppe auftretenden merkwürdigen Isomerie-Verhältnisse, welche schon Veranlassung zu ausgedehnten chemischen Untersuchungen gegeben, aber immer noch keine allseitig befriedigende Erklärung gefunden haben.

Schon das Stilbenchlorid existirt in 2 Modificationen, in welchen nicht etwa 2 Verbindungen von der Struktur

$$\begin{matrix} C_6 H_5 C Cl_2 \\ C_6 H_5 C H_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6 H_5 C HCl \\ C_6 H_5 C HCl \end{matrix}$$

zu suchen sind, sondern beiden ist, da sie durch PCl_5 aus dem Hydrobenzoin entstehen, die 2. Formel zuzuschreiben. Es sind aber auch 2 Hydrobenzoine bekannt, welche Zincke [1]) zur Aufklärung ihrer Isomerie einer eingehenden Untersuchung unterzog. Alle Reaktionen führten zu dem Schluss, dass beiden Hydrobenzoinen dieselbe Strukturformel zukomme. Die beiden Hydrobenzoine sind also als physikalisch isomer zu betrachten. Physikalisch isomer werden nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch Körper genannt, welche bei physikalisch verschiedenen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten zeigen. Das ist indessen bei den Hydrobenzoinen nicht so ganz der Fall. Zincke greift daher zu der Hypothese, dass in den Hydrobenzoinen die chemischen Moleküle sich zu verschieden grossen Molecularaggregaten vereinigen und dass die physikalischen Moleküle bei einigen Reaktionen, welche die in ihnen enthaltenen chem. Moleküle umändern, als solche erhalten bleiben, bei andern Reaktionen dagegen in neue physikalische Moleküle, sei es durch Spaltung oder Aneinanderlagerung übergehen.

Wie das Hydrobenzoin und das Stilbenchlorid existiren auch von dem Tolandichlorid $(C_6 H_5)_2 C_2 Cl_2$ und dem Tolandibromid $(C_6 H_5)_2 C_2 Br_2$ je 2 Modificationen. Es war bis jetzt

[1]) Annalen der Chemie 198, 129.

keine Thatsache bekannt, welche einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Verschiedenheit jener Halogenderivate gegeben hätte. Möglicherweise herrschen hier dieselben Verhältnisse wie bei den Hydrobenzoinen, andrerseits konnte der Grund der Verschiedenheit immerhin in einer verschiedenen Structur liegen. Ein direkter Beweis für die Unhaltbarkeit einer solchen Annahme lag noch nicht vor. Es schien mir daher von Interesse, darauf hinzielende Versuche anzustellen und die Aufklärung der erwähnten Verhältnisse zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen. In der Darstellung von Substitutionsprodukten der Dichloride und in Versuchen Additionsprodukte durch Addition von Brom an die ungesättigte Seitenkette $C_2 Cl_2 =$ zu erhalten, schien sich mir ein Weg zu eröffnen, welcher zu bestimmten Vorstellungen führte. Wurden gleiche Substitutionsproducte aus den beiden Dichloriden erhalten, so musste man ihnen gleiche Structur zuschreiben. Als besonders geeignet zu diesem Zwecke erschienen die Nitroproducte, da bei ihrer Darstellung am wenigsten ein störender Einfluss auf die Lagerungsverhältnisse der Atome in der $C_2 Cl_2$ Gruppe der zu substituirenden Dichloride zu befürchten war. Die Dichloride gehen bei der Destillation zwar in einander über, jedoch erst bei einer 200° überschreitenden Temperatur. Die Nitrirung aber findet schon unter 40° statt, bei welcher Temperatur schwerlich schon eine Umlagerung eintritt. Es wurden nun in der That dieselben Nitroproducte aus den beiden Dichloriden erhalten, so dass für beide ein und dieselbe chem. Structur anzunehmen ist. Die Natur der erhaltenen Brom-Körper machte es ausserdem noch sehr wahrscheinlich, dass das eine ein polymeres des andern Dichlorids repräsentire, wie das am Ende der Arbeit eingehender besprochen werden soll.

Im Anschlusse an diese Versuche wurde auch die Nitrirung des Tolans, des Tolantetrachlorids und des Tolandibromids vorgenommen. Es zeigten sich hiebei bemerkens-

werthe Verschiedenheiten, welche offenbar durch den verschiedenen Einfluss, welchen die Seitengruppen $-C \equiv C-$ CCl_2-CCl_2 $CBr = CBr$ bei der Nitrirung ausüben, bewirkt wurden. Das Tolan zeigte dasselbe Verhalten, wie das Stilben; es fand eine offenbar tief eingreifende Wirkung der Salpetersäure statt, welche keinen wohl charakterisirten Körper lieferte; das Tolantetrachlorid lieferte ein Meta-substitutionsproduct, während das Dibenzyl hauptsächlich para ergab; es verhält sich also das Tolantetrachlorid wie die Benzoësäure, welche auch vorwiegend meta-Nitroproduct gibt. Möglicherweise ist der Grund dieses gleichen Verhaltens in dem Vorhandensein elektro-negativer Elemente an dem den Benzolkern substituirenden Kohlenstoff ($-C\,O_2\,H$ u. $-CCl_2$) zu suchen. Besonders merkwürdig verhält sich das Tolandibromid bei der Nitrirung, insofern das Brom in der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt wird und Paradinitrobenzil entsteht. Auf diese Verhältnisse soll bei Beschreibung der einzelnen Körper näher eingegangen werden. —

Das Tolan entsteht aus dem Stilbenbromid, wie das Acetylen aus dem Aethylenbromid:

$$\begin{matrix} C_{'}\,H_2\,Br \\ C\,H_2\,Br \end{matrix} = \begin{matrix} C_{'''}\,H \\ C\,H \end{matrix} + 2\,H\,Br; \qquad \begin{matrix} C_6\,H_5\,C_{'}\,H\,Br \\ C_6\,H_5\,C\,H\,Br \end{matrix} = \begin{matrix} C_6\,H_5\,C_{'''} \\ C_6\,H_5\,C \end{matrix}$$

Auf diesem Wege wurde das Tolan zuerst dargestellt von Limpricht und Schwanert[1]) gelegentlich ihrer umfangreichen Untersuchung über die Körper der Toluolgruppe. Die Entstehungsweise des Tolan aus Stilbenbromid, wie seine Ueberführung in Stilben und Dibenzyl zeigen deutlich den Zusammenhang dieser Verbindungen und erheben die ihnen zugeschriebenen Structurformeln über jeden Zweifel. Das Tolan ist isomer mit den Kohlenwasserstoffen Phenanthren und Anthracen $C_{10}\,H_{14}$, welche bekanntlich im Steinkohlentheer vorkommen. Das Tolan wurde bis jetzt im Stein-

[1]) Annalen der Chemie 145, 347.

kohlentheer nicht aufgefunden und ist auch vermuthlich darin nicht enthalten. Dafür spricht ein Versuch von Barbier[1]), welcher fand, dass das Tolan beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr der Hauptmenge nach verkohlt, indem gleichzeitig etwas Benzol entsteht; aber keine Spur von Phenanthren. Somit ist man lediglich auf die synthetiche Darstellung des Tolans angewiesen.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Tolans, sowie seiner Halogenderivate diente mir vorzugsweise das Tolantetrachlorid $C_{14} H_{10} Cl_4$, welches ich der Güte des Herrn Professor Emil Fischer verdankte.

Da indessen das Tolantetrachlorid, wenn man genöthigt ist, sich dasselbe selbst darzustellen, — man erhält es durch Behandeln von Benzil mit Phosphorpentachlorid - kaum als zweckmässiges Ausgangsmaterial für die Darstellung des Tolan betrachtet werden kann, so unternahm ich es auch anderere Darstellungsmethoden des Tolans auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Ich werde mir erlauben, im folgenden zunächst meine Erfahrungen hierüber mitzutheilen. Leider muss ich gleich zum voraus bemerken, dass keine der Darstellungsmethoden ein allseitig befriedigendes Resultat liefert und somit dieser interessante Kohlenwasserstoff immerhin ein nicht ganz leicht zugänglicher Körper bleibt.

Tolan aus Tolantetrachlorid.

Liebermann und Homeyer[2]) erhielten zuerst Tolan aus Tolantetrachlorid. Das Tolantetrachlorid, welches sie zur Darstellung des Tolan's benutzten, stammte aus einer Fabrik und war zufällig gelegentlich der Darstellung von Benzotrichlorid durch Einleiten von Chlor in heisses Toluol erhalten

[1]) Jahresbericht 1876, 366.
[2]) Berichte der d. chem. Ges. 12, 1974.

worden. Leider wurden die Bedingungen, unter denen sich damals das Tetrachlorid bildete, bis jetzt nicht wieder aufgefunden. Wenigstens liessen Liebermann und Homeyer, welche sich zur Aufgabe gestellt, jene Bedingungen zu ermitteln, nichts mehr darüber vernehmen. Gelingt es einmal, diese Bedingungen wieder aufzufinden und so das Tetrachlorid direkt aus dem Toluol darzustellen, dann wird auch das Tolan in die Reihe der leicht zugänglichen Körper gestellt; denn aus dem Tetrachlorid erhält man das Tolan leicht durch eine höchst einfache Operation.

Man kann zur Darstellung des Tolan und dem Tetrachlorid 2 Wege einschlagen, entweder stellt man zuerst die Dichloride dar und führt diese in Tolan über, oder man entzieht dem Tetrachlorid in einer Operation das Chlor. Der erste Weg hat den Vorzug, dass er rascher zum Ziel führt, während man auf dem zweiten — von Liebermann eingeschlagenen — die Abscheidung der Dichloride umgeht.

Im ersten Falle übergiesst man das fein gepulverte Tetrachlorid mit der 12—15fachen Menge Alkohol — welche Menge zur Lösung des in Alkohol schwer löslichen Tetrachlorids bei weitem nicht ausreicht — erwärmt auf dem Wasserbade und setzt dann vorsichtig einen grossen Ueberschuss von Zinkstaub zu, sofort beginnt eine energische Reaktion, welche, wenn die Flüssigkeit zu heiss, der Alkohol bis nahe zum Sieden erhitzt war, so heftig werden kann, dass ein Theil des Kolbeninhalts herausgeschleudert wird, weshalb man den Kolben am besten vom Wasserbade entfernt und den Zinkstaub nur in ganz kleinen Mengen einträgt. Man erwärmt dann noch auf dem Wasserbade bis alles Tetrachlorid gelöst ist, was man trotz dem suspendirten Zinkstaube beim Umschütteln sehr gut erkennt. Bei kleinen Mengen ist die Lösung schon nach ½ Stunde erfolgt. Man filtrirt dann heiss in einen Kolben, aus welchem man den Alkohol fast völlig abdestillirt. Der Rückstand wird mit

viel Wasser behandelt, wobei sich die Dichloride als Krystallbrei abscheiden. Derselbe wird an der Saugpumpe wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf in der 15fachen Menge Alkohol gelöst. Nach erfolgter Lösung trägt man allmälig 3%iges Natrium-amalgam ein, wobei es zweckmässig ist, die alkalische Reaktion von Zeit zu Zeit mit Essigsäure abzustumpfen. Die Entchlorung geht nur bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade vor sich, sie ist vollendet, wenn nach dem Neutralisieren mit Essigsäure auf erneuten Zusatz von Natriumamalgam schon nach kurzer Zeit stark alkalische Reaktion auftritt. Nach Vollendung der Reaktion wird heiss filtrirt, der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt, nach wiederholtem Waschen wird das Tolan zur völligen Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystralisiert. Bei raschem Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in schneeweisen glänzenden Blättchen ab, welche den Schmelzpunkt 60° zeigen. Das Tolan hat einen eigenthümlichen entfernt an Rosen erinnernden Geruch, an welchem es selbst in sehr kleinen Mengen, besonders beim Erhitzen mit Wasser erkannt werden kann. Das Tolan ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Diese Eigenschaft kann auch zur Reinigung des Tolan benützt werden. Man kann das bei obiger Darstellung mit Wasser gefällte Tolan direkt mit Wasserdampf übertreiben. Man erhält es dann nach einmaliger Krystallisation völlig rein.

Will man die Abscheidung der Dichloride bei Darstellung des Tolans umgehen, so setzt man gleich Na-amalgam zu dem mit Alkohol übergossenen Tetrachlorid; die Entchlorung, welche sehr viel Zeit braucht, wird auf dem Wasserbade vorgenommen.

Tolan aus Stilbenbromid.

Limpricht und Schwanert[1]) stellten, wie erwähnt, das

[1]) l. c. p. 8.

Tolan aus Stilbenbromid dar. Das Stilben bereiteten sie nach der Methode von Märker durch trockene Destillation von Benzylsulfid, das durch Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium erhalten wird. Wendet man zur Darstellung des Benzylsulfids käufliches Benzylchlorid an, ohne dasselbe noch einmal fraktionirt zu haben, so kommt es vor, dass das auf Zusatz von Wasser als Oel sich abscheidende Benzylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt, sondern erst, wenn man durch eine Kältemischung abkühlt, aber auch dann bleibt noch ein beträchtlicher Theil flüssig. Dieser Umstand hat indessen nur die eine Unannehmlichkeit, dass das Oel schwierig ganz trocken erhalten werden kann. Bei der trockenen Destillation ist aber auch eine kleine Menge in dem Oele eingeschlossenen Wassers sehr störend und veranlasst leicht ein Springen des Retörtchens. Man thut daher gut, das käufl. Benzylchlorid zur Darstellung des Benzylsulfids zu destilliren und nur das zwischen 176 und 178° übergehende in Arbeit zu nehmen. In diesem Falle erhält man das Benzylsulfid stets in Form eines Krystallbreis, der durch Absaugen leicht trocken erhalten werden kann. Die trockene Destillation nimmt man in kleinen Retörtchen vor in Portionen von 40—50 grm. Man erhält ein flüssiges und ein festes Produkt. Das flüssige Destillat liefert bei nochmaliger Destillation noch eine bedeutende Menge festes Destillationsprodukt. Hat man die Temperatur bei der Destillation nur so weit gesteigert, dass eben dunkelroth braune Dämpfe auftreten, so besteht das Destillationsprodukt wesentlich aus Stilben, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten wird. Diese Darstellungsmethode ist, wie Forst nachwies, die beste der bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung des Stilbens. Das Stilben wird in Aether gelöst und in die mit Eis gekühlte Lösung Brom eingetragen. Gute Kühlung ist wesentlich, da sich ausserdem leicht Bromsubstitutions-

produkte bilden. Das Stilbenbromid scheidet sich sofort in Krystallblättchen ab. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen, getrocknet und mit alkoholischem Kali in zugeschmolzenen Röhren 10—12 Stunden auf 130° erhitzt. Das Einschmelzen lässt sich nicht umgehen. Kocht man das Stilbenbromid mit alkohol. Kali oder mit Natriumalkoholat noch so lange, so erhält man stets ein Oel, das bei niederer Temperatur erstarrt und wahrscheinlich zum grössten Theil aus dem Monobromid $C_{14}H_{11}Br$ besteht, von Tolan bildet sich keine Spur. Man fällt das Tolan schliesslich mit Wasser und reinigt es durch Destillation mit Wasserdampf oder Umkrystallisiren. Man erhält etwa 40 % des angewendeten Dibromids an Tolan, was auf Benzylchlorid berechnet etwa 5 % des letztern ausmacht.

Diese Darstellungsmethode des Tolans, welche nach meinen Erfahrungen die beste ist, kann, abgesehen davon, dass sie eine langwierige und umständliche ist, auch hinsichtlich der Ausbeute keine befriedigende genannt werden.

Tolan aus Stilbenchlorid.

Amman stellte durch Einwirkung von PCl_5 auf Hydrobenzoin ein Chlorid dar von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}Cl_2$, welches, wie Fittig [1]) in einer Anmerkung zu Amman's Arbeit mittheilt, schon durch Kochen mit alkohol. Kali leicht und vollständig in Tolan übergeht. Fittig spricht dabei die Ansicht aus, dass man auf dieses Verhalten vielleicht eine praktische Darstellungsmethode des Tolan gründen könne. Versuche, welche ich nun in dieser Richtung anstellte, zeigten, dass eine vom Bittermandelöl ausgehende Darstellung des Tolan hinsichtlich der Ausbeute hinter der aus Stilbenbromid zurückbleibt, und auch in der Ausführung keinen wesentlichen Vortheil bietet. Wenn auch die Aus-

[1]) An. 168, 74.

beute an Benzoin aus Bittermandelöl nach der vortrefflichen Methode von Zincke eine nahezu theoretische ist, so ist die Ueberführung von Benzoin in Hydrobenzoin schon mit erheblichen Verlusten verknüpft und noch mehr ist dies der Fall bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Hydrobenzoin.

Ein Versuch, das Stilbenchlorid durch Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von Stilben in Chloroform darzustellen, gab kein günstigeres Resultat. Es bildete sich neben dem in glänzenden Nädelchen krystallisirenden bei 180° schmelzenden α-Stilbenchlorid, welches auch durch Einwirkung von PCl_5 auf Hydrobenzoin erhalten wird, viel öliges Nebenprodukt, das bei der Behandlung mit alkohol. Kali kein Tolan liefert.

Nitrirung des Tolan.

Die Nitrirung des Tolans ergab, wie bereits erwähnt, ein negatives Resultat, es gelang nicht einen krystallisirbaren Körper zu erhalten. Stets ergab sich — nach allen möglichen Nitrirungsmethoden — ein orangegelbes Produkt, das bei den Versuchen es krystallisirt zu erhalten, verharzte. Ich würde dieses Resultat nicht mittheilen, wenn es mir nicht insofern einiges Interesse zu bieten schiene, als es einen neuen Beleg für die schon wiederholt beobachtete Thatsache liefert, dass aromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Seitenketten der Nitrirung besondere Schwierigkeiten entgegenstellen. Ich erinnere nur an das Stilben, welches nicht direkt nitrirt werden konnte, von welchem ein Nitroprodukt aber auf indirektem Weg erhalten wurde durch Einwirkung von alkohol. Kali auf Nitrobenzylchlorid;[1]) ebensowenig lässt sich das Diphenyldiacetylen

$$C_6H_5C - C \equiv C - CC_6H_5$$

direkt nitriren; das Orthonitrodiphenyldiacetylen erhielt

[1]) Strakosch Berichte 6, 328.

Baeyer[1]) durch Vermittlung der Cu-Verbindung des Nitrophenylacetylens, welches seinerseits auch nicht direkt erhalten wird, sondern aus der Orthonitrophenylpropiolsäure.

Metadinitrotolantetrachlorid.

$$NO_2\,C_6H_4\,CCl_2$$
$$NO_2\,C_6H_4\,CCl_2$$

Während das Tolan bei der Nitrirung kein fassbares Produkt gab, erhält man aus dem Tetrachlorid einen schön krystallisirenden Körper. Die Nitrirung verläuft dabei äusserst glatt ohne Bildung einer irgend störenden Menge eines schmierigen Nebenproduktes. Zur Nitrirung verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Das feingepulverte Tetrachlorid wird in kleinen Portionen in die 10—20fache Menge abgerauchter reiner Salpetersäure vom sp. G. 1,47, wie man sie erhält, wenn man rothe rauchende Salpetersäure in einer flachen Schale so lange gelinder Wärme aussetzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, eingetragen. Die Nitrirung wird auf dem Wasserbade vorgenommen, die Salpetersäure muss vor dem Eintragen des Tetrachlorids auf 50—60° erwärmt sein. Während der Nitrirung darf die Temperatur auf 70—80° steigen, ohne dass darunter die Ausbeute leidet. Nach vollendeter Reaktion lässt man etwas erkalten — hiebei scheidet sich gewöhnlich schon ein Theil des Reaktionsproduktes als Krystallbrei aus — und giesst dann die Masse in kaltes Wasser, wobei das Nitroprodukt sich in schwach gelben Flocken völlig abscheidet. Nach Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags erhält man das Nitroprodukt in Form eines gelblichen zarten Pulvers, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich ist. Zur Reinigung wäscht man es mit heissem Alkohol und krystallisirt aus Eisessig um.

[1]) Berichte der d. chem. Ges. 15, 51.

Das Metadinitrotolantetrachlorid krystallisirt aus Eisessig in atlasglänzenden, schwach gelben Blättchen. Einmalige Krystallisation genügt, um den Körper analysenrein zu erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2175 gaben 0,3255 CO_2 und 0,0410 H_2O,
0,3058 gaben 19,2 cc N bei B = 715,5, t = 10,0.
0,3096 gaben 0,4330 AgCl,

berechnet für $C_{14}H_8N_2O_4Cl_4$:	gefunden
C 40,97	C 40,81
H 1,95	H 2,14
N 6,83	N 7,06
Cl 34,63	Cl 34,59.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 239°. Dabei ist zu bemerken, dass dieser, wie auch die später zu beschreibenden Nitrokörper die Eigenthümlichkeit zeigen, dass sie vor dem Schmelzen zusammensintern.

Es wurde nun versucht, dem Dinitrotolantetrachlorid das Chlor zu entziehen; allein das gelang nicht, ohne die Nitrogruppe zu alteriren.

Zinkstaub bewirkt mit dem Tetrachlorid in Alkohol anhaltend gekocht, dass letzteres in Lösung geht. Beim Eindampfen der Lösung erhält man einen orangegelben undeutlichen krystallinischen Körper. Wasser fällt aus der alkoholischen Lösung dunkelgelbe Flocken. Alkohol. Kali verwandelt den Körper schon in der Kälte unter vorübergehender Violettfärbung in eine dunkelbraune amorphe Masse. Es gelang nicht, diese Körper zum Krystallisiren zu bringen.

Natriumamalgam wirkt ebenso. Die Nitrogruppen werden natürlich reducirt, indessen kein Chlor herausgenommen. Man erhält einen braunen amorphen Körper von wenig erquicklichen Eigenschaften, der noch Chlor enthält.

Alkohol. Kali wirkt auf das Tolantetrachlorid selbst bei tagelangem Kochen und in concentrirtester Lösung nicht

ein. Man könnte nun erwarten, dass durch Eintritt der Nitrogruppen in je einen Benzolkern der elektronegative Charakter der Chloratome etwas gesteigert und der Einwirkung des alkohl. Kali zugänglicher gemacht werde. Allein dem ist nicht so, das alkohol. Kali wirkt in der Kälte gar nicht und beim Erwärmen nur reducirend auf die Nitrogruppen ein.

Natrium wirkt auf das Dinitrotolantetrachlorid ebenso wenig Chlor entziehend, wie auf das Tetrachlorid. Der Eintritt der beiden Nitrogruppen in den Atomcomplex des Tolantetrachlorids scheint somit auf die Bindungsfestigkeit des Chlors in der Seitenkette keinen lockernden Einfluss zu haben.

Das Chlor wird dagegen leicht herausgenommen unter Ersatz durch Sauerstoff, durch die Wirkung conc. Schwefelsäure und man erhält Dinitrobenzil.

Metadinitrobenzil.

$$NO\ C_6\ H_4\ CO$$
$$NO_2\ C_6\ H_4\ CO$$

Benzil wurde schon von Liebermann und Homeyer[1]) durch Einwirkung von conc. $SO_4\ H_2$ auf Tolantetrachlorid erhalten. Dieselbe Reaktion tritt also auch bei dem nitrirten Tetrachlorid ein.

Die Darstellung geschieht folgendermassen: In einer flachen Schale übergiesst man das rohe Nitrirungsprodukt mit einem grossen Ueberschuss von conc. $SO_4\ H_2$ und erwärmt. Bei 145° tritt die Entwicklung von Salzsäure auf, die sich in dem man die Temperatur unter fortwährendem Umrühren auf 160—170° sich erhöhen lässt, bis zu heftigem Schäumen steigert. Mit einemmale hört das Schäumen auf. Man lässt nun erkalten und giesst die Masse in Wasser. Das Dinitrobenzil scheidet sich in bräunlichen Flocken ab, die sich lang-

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges. 12, 1976.

sam zu Boden setzen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol am besten unter Zusatz von reiner Thierkohle, erhält man das Dinitrobenzil in hellgelben verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 119°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1538 gaben 0,3159 CO_2 und 0,0384 H_2O

0,1800 gaben 15,7 cc N bei 710,0 B und t = 14,9.

berechnet für $C_{14} H_8 N_2 O_6$	gefunden
C 56,00	C 56,00
H 2,66	H 2,77
N 9,33	N 9,60

Das Metadinitrobenzil ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Zinn und Salzsäure reduciren es leicht zu einem nicht näher untersuchten Amidokörper.

Bei der Oxydation mit Permanganat wurde Metanitrobenzoësäure erhalten. Dieselbe Säure entsteht aus dem Dinitrobenzil mit alkohol. Kali. Uebergiesst man Dinitrobenzil mit Alkohol und setzt etwas alkohol. Kali zu, so findet sofort Lösung statt. Zusatz von Wasser bewirkt nun keine Fällung mehr, setzt man Säure zu, so scheidet sich nunmehr Metantrobenzoësäure ab. Mit Aether ausgeschüttelt, sublimirt die Säure nach dem Verdampfen des Aethers in feinen Nädelchen, die bei 135° schmelzen, welchen Schmelzpunkt die Säure nach langsamem Erkalten zeigt. Eine aus Alkohol umkrystallisirte Probe zeigte den Schmelzpunkt 140°. Bei der Einfachheit der vorliegenden Verhältnisse wurde die Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften der Säure mit den bekannten Eigenschaften der Metanitrobensoësäure für genügend erachtet, sie als solche zu betrachten. Zudem liegt eine Analyse der aus dem später zu beschreibenden Paranitrodibenzil erhaltenen Paranitrobenzoësäure vor, welche auf die gleiche Weise wie die Metasäure entsteht.

Die Bildung von Dinitrobenzilsäure wurde selbst bei noch so vorsichtigem Zusatz von alkohol. Kali nicht beobachtet; stets entstand sofort die Nitrobenzoësäure. Es wurde auch niemals die violette Farbenerscheinung beobachtet, welche mit Zusatz von alkohol. Kali zu Benzil entsteht und dessen Umwandlung in Benzilsäure zu begleiten pflegt. Es kann indessen diese so ungemein leicht erfolgende Spaltung des Dinitrobenzils nicht auffallen, wenn man erwägt, dass das Benzil mit alkohol. Kali schon leicht Benzoësäure liefert neben Benzilsäure, ja dass, wenn man nicht gewisse Bedingungen einhält, die Benzoësäure vorwiegend gebildet wird. Im Dinitrobenzil ist nun die Oxydirbarkeit der CO-CO-Gruppe durch Anwesenheit der beiden Nitrogruppen jedenfalls noch eine gesteigerte, so dass bei Einwirkung von alkohol. Kali die Oxydation sofort bis zur Bildung der Nitrobenzoësäure geht.

Tolandichloride.

Zinin[1]) entdeckte eine merkwürdige Einwirkung von gekörntem Zink auf gewisse Chlor- und Bromderivate. Das interessanteste Resultat ergab die Einwirkung des Zinks auf das Tolantetrachlorid. Bei welcher Reaktion, wie bekannt zwei Dichloride entstehen, ein bei 143° schmelzendes α-Chlorid, und ein bei 73° schmelzendes β-Chlorid.

Liebermann und Homeyer fanden, dass Zinkstaub in derselben Weise wirke, wie das gekörnte Zink. Nur machten sie die Beobachtung, dass die Reaktion bei der Entziehung von 2 H nicht stehen bleibe, sondern der Chlorgehalt des Reaktionsproduktes sich bei längere Zeit fortgesetzter Einwirkung des Zinkstaubs stets verringere. Diese Beobachtung kann ich bestätigen und zwar scheint sich dabei vorwiegend Dibenzyl zu bilden. Dass Zinin diese Wahrnehmung nicht machte, ja ausdrücklich hervorhebt, dass die Reaktion

[1]) Bericht der deutschen chem. Ges. 4, 379.

bis zur Bildung der Dichloride gehe, liegt offenbar in der weniger energischen Wirkung des gekörnten Zinks gegenüber der des Zinkstaubs.

Was die Darstellung der Tolandichloride betrifft, so verfährt man wie bei der Darstellung des Tolan bereits angegeben. Dem ist nur beizufügen, dass die Menge des Alkohl — 12—15mal soviel als Tetrachlorid — so gewählt ist, dass aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten das in Alkohol schwerer lösliche α-Chlorid sofort fast vollständig auskrystallisirt. Man sammelt die Krystalle auf einem Trichter und wäscht sie zur Entfernung von β-Chlorid mit kaltem Alkohol. Man erhält so das α-Chlorid gleich völlig rein.

Von dem in Alkohol gelösten β-Chlorid destillirt man den Alkohol fast völlig ab und setzt zu dem Rückstand Wasser. Es zeigt sich zuerst eine milchige Trübung und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Krystallbrei ab. Derselbe wird mit Wasser tüchtig gewaschen und zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Limpricht und Schwanert [1]) erhielten die beiden Dichloride auch aus Stilben.

Stilben wird nach ihrer Angabe mit $2^1/_2$ Molekülen PCl_5 unter Zusatz von etwas Phorphoroxychlorid auf 170° erhitzt. Ich verfuhr nach dieser Angabe erhielt aber kein Tolandichlorid, sondern nur Stilbenchlorid.

5gr Stilben wurden mit 7gr PCl_5 und etwas $POCl_3$ im Oelbade auf 180° erhitzt. Nachdem die Masse längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten war und nunmehr ruhig schmolz, wurde erkalten gelassen. Der Inhalt des Kölbchens erstarrte hiebei strahlig krystallinisch. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol, welch' letzterer eine beträchtliche Menge Harzes entfernte, hinterblieben in Alkohol schwer lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 188°, welcher Schmelzpunkt dem von Fittig und von Zinke beschriebenen α-Stilben-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 4, 379.

chlorid zukommt. Mit alkohol. Kali wird daraus Tolan erhalten. Möglicherweise erhält man die Dichloride durch Erhitzen von Stilben mit PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr. Es ist indessen von Limpricht und Schwanert hierüber nichts angegeben. Da schon nach dem ersten Versuche der zu dem Stilbenchlorid führte, zu urtheilen, doch keine gute Ausbeute an Dichlorid zu erwarten war, wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand genommen.

Das α-Tolandichlorid erhält man auch, wie Liebermann und Homeyer zeigten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tolan in Chloroform.

Das α-Tolandichlorid, welches aus dem Tetrachlorid in weit geringerer Menge entsteht als das β-Dichlorid, stellt aus Alkohol krystallisirt glänzende rhombische Täfelchen dar.

Das β-Chlorid krystallisirt aus Alkohol in zolllangen Nadeln. Es ist in Alkohol viel leichter löslich als das α-Chlorid.

Mit alkohol. Kali geben beide Chloride Tolan. Durch Destillation können sie theilweise in einander umgewandelt werden. Bei einem Versuche durch Destillation mit CNK ein Cyanid zu erhalten, wandelte sich das α-Chlorid völlig in das Dichlorid um; ein Cyanid hatte sich nicht gebildet.

Während das Tolan bei der Nitrirung kein fassbares Product gab, das Tetrachlorid dagegen hinsichtlich der Ausbeute nichts zu wünschen übrig liess, stehen die Tolandichloride in ihrem Verhalten bei der Nitrirung gerade in der Mitte zwischen beiden. Man erhält wohl krystallisirte Nitrokörper, aber die Ausbeute daran ist eine keineswegs befriedigende. Bemerkenswerth ist ferner der Unterschied im Verhalten der Dichloride gegenüber dem Stilben, in welchem statt des Chlor in der Seitenkette Wasserstoff sitzt. Das Stilben lässt sich nämlich, wie erwähnt, nicht direkt nitriren.

α-Dinirtotolandichlorid.

Bei Nitrirung des α-Tolandichlorid entstehen zwei Nitrokörper. Die gleichen 2 Körper erhält man aber auch bei Nitrirung des β-Tolandichlorid. Nur entsteht in jedem der beiden Fälle je einer der beiden Nitrokörper in vorwiegender Menge und zwar bei Nitrirung des α-Tolandichlorid der als α-Dinitrotolandichlorid zu beschreibende.

Man erhält das α Dinitrotolandichlorid folgendermassen:

Das α-Chlorid wird in kleinen Portionen in abgerauchte Salpetersäure eingetragen. Die Temperaturerhöhung bei der Reaktion soll 30° C. nicht überschreiten. Man giesst dann in Eiswasser; das Reaktionsprodukt fällt als gelblichweisser Niederschlag in Flocken aus, die sich zuweilen zu einer knetbaren Masse vereinigen. Man wäscht mit Wasser und verdünnter Sodalösung und löst das Produkt zur Krystallisation in Eisessig. Wie bereits erwähnt haben sich 2 Körper gebildet, die durch Krystallisation leicht getrennt werden können. Zuerst und in vorwiegender Menge scheidet sich der α-Dinitrotolandichlorid genannte Körper in feinen Nädelchen aus, die meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Sie scheiden sich, wenn man nicht zu viel Eisessig zur Lösung verwendet, schon nach kurzer Zeit ab und erfüllen gewöhnlich die ganze Flüssigkeit. Aus der Mutterlauge dieser ersten Krystallisation scheidet sich dann gewöhnlich noch eine kleine Menge dieser Körper ab und zugleich krystallisirt der 2. Körper in derben Täfelchen. Durch wiederholtes Lösen in Eisessig kann man die Trennung vollenden. Nachdem man durch Concentriren der Mutterlaugen und Kochen mit Thierkohle alles krystallisirbare abgeschieden, bleibt zuletzt in der Eisessiglösung eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelben zähen Oeles zurück, das mit Wasser ausgefällt wird und in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann. Vielleicht stellt dieses harzartige Oel das Orthoproduct dar. Seine Eigenschaften

luden nicht zu näherer Untersuchung ein. Die Analyse bei 100° getrockneten Körper ergab folgende Zahlen:

0,1387 gaben 0,2527 CO_2 und 0,0317 H_2O
0,1439 gaben 0,1217 Ag, Cl

berechnet für $C_{14} H_8 N_2 O_4 Cl_2$:	gefunden
C 49,54	C 49,71
H 2,36	H 2,54
Cl 20,94	Ce 20,91

Der Schmelzpunkt liegt bei 198—200°. Das α-Dinitrotolandichlorid, ist leicht lösl. in heissem Eisessig, in Benzol, Chloroform, Aether schon bei gewöhnl. Temp. Schwer lösl. in Alkohol.

Auch diesem Nitroproduct konnte das Chlor nicht entzogen werden. Alkohol. Kali wirkt schon bei gelindem Erwärmen zersetzend ein unter Bildung eines braunen amorphen Productes.. Natrium ist ohne Einwirkung.

Versuche durch Oxydation eine Nitrobenzoësäure zu erhalten, welche Aufschluss über die Stellung der Nitrogruppe geben könnte, scheiterten an der ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen Oxydationsmittel. Auch die Reduktion der Nitrogruppen zu Amidogruppen gelingt nicht ganz leicht. Man verfährt zu diesem Zwecke am besten auf folgende Weise.

Das α-Dinitrotolandichlorid wird mit Alkohol übergossen, dann Zinnchlorür zugesetzt und nun so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen; nun wird der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand unter abermaligem Zusatz von Zinnchlorid mit Wasser gekocht, bis der Alkohol völlig verjagt ist. Man filtrirt dann heiss, worauf beim Erkalten das Zinndoppelsalz des Amidotolandichlorids in glänzenden weissen Blättchen auskrystallisirt, namentlich auf Zusatz von conc. Salzsäure, welche die Löslichkeit des Salzes in Wasser erheblich verringert. Das Zinndoppelsalz wird nach dem Abfiltriren und Lösen in Wasser mit Schwefel-

wasserstoff zersetzt. Nach dem Eindampfen der Lösung krystallisirt auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Amidotolandichlorid in weissen Blättchen. Durch Zersetzen mit Natronlauge erhält man den freien Amidokörper, der in alkohol'scher Lösung mit Na Hg Amidotolan giebt, welches aus Wasser in stark glänzenden Blättchen krystallisirt, die sich an der Luft rasch roth färben. Leider reichte das Material nicht hin, diese Amidokörper genauer zu untersuchen.

β-Dinitrotolandichlorid.

Die Nitrirung des β-Tolandichlorids geschieht in derselben Weise wie die des α-Chlorids. Man erhält, wie erwähnt, hier dieselben Körper wie aus dem α-Chlorid. Nur krystallisirt in vorwiegender Menge der in derben Täfelchen anschiessende Körper, der darum β-Dinitrotolandichlorid genannt werden soll. Während aus der Eisessiglösung des aus dem α-Chlorid erhaltenen Nitroproduct zuerst das α-Dinitrotolandichlorid auskrystallisirt, scheidet sich hier zuerst das β-Dinitrotolandichlorid ab. Es scheint also bei den allerdings fast völlig übereinstimmenden Lösungsverhältnissen der beiden Nitrokörper lediglich die überwiegende Menge des einen oder andern Körpers für die Schnelligkeit der Abscheidung zu entscheiden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körper gab folgende Zahlen:

0,1732 gaben 0,3132 C O_2 und 0,0397 H_2 O

0,2902 gaben 22,5 ccN bei B = 714, t = 14° C

berechnet für C_{14} H_8 N_2 O_4 Cl_2:		gefunden	
C	49,55	C	49,31
H	2,36	H	2,50
N	8,26	N	8,55

Das β-Dimitrotolandichlorid schmilzt bei 148—150°. Es verhält sich in jeder Beziehung wie das α-Chlorid. Gegen Oxydationsmittel zeigt es sich nicht minder beständig wie

jenes. Die Verschiedenheit der erhaltenen Nitrokörper beruht jedenfalls auf verschiedener Stellung der Nitrogruppen (para und meta). Eine Isomerie, hervorgerufen durch verschiedene Lagerung der Benzolkerne zur C ≡ Cgruppe oder durch verschiedene Vertheilung des Chlors in derselben ist nicht anzunehmen, da man in diesem Falle den Eintritt einer Umlagerung voraussetzen müsste, was, wie eingangs auseinandergesetzt, keine Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Tolandibromide.

Wie Limpricht und Schwanert[1]) in ihrer schon mehrfach citirten Arbeit gezeigt, verbindet sich das Tolan auch leicht mit Brom. Man erhält auch hier 2 Dibromide, ein bei 205° schmelzendes α-Bromid und ein bei 64° schmelzendes β-Bromid. Das α-Bromid entsteht in weit und überwiegender Menge.

Zur Darstellung trägt man Brom in eine Lösung des Tolan in Alkohol, oder Aether oder Chloroform. Es ist gleichgültig, welches Lösungsmittel man anwendet, wenn man nur für gute Kühlung sorgt. Schon beim ersten Tropfen Brom fällt das Dibromid in glänzenden Krystallschüppchen aus; man fährt mit dem Zusatz von Brom fort, bis die Farbe des Broms in der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Man erhält so das α-Dibromid in Form prachtvoll atlasglänzender weisser Blättchen.

Das β-Bromid krystallisirt aus der alkohol'schen Lösung in langen spröden Nadeln. Bei äusserst langsamer Krystallisation erhielt ich es in derben, glasglänzenden, wohl ausgebildeten Prismen.

Bei der mir zu Gebote stehenden geringen Menge des β-Bromids konnte nur das α-Bromid der Nitrirung unterworfen werden. Merkwürdigerweise lieferte das α-Tolandibromid, Paradinitrobenzil.

[1]) l. c. p. 8.

Paradinitrobenzil.

Die Nitrirung des Dibromids geschieht ebenso wie die der Dichloride, nur ist es zweckmässig hiebei, die Temperatur auf 40—50° steigen zu lassen, da das Dibromid schwieriger von Salpetersäure gelöst wird als die Dichloride. Die Ausbeute leidet dabei zwar ein geringes, dagegen würde die Nitrirung bei niedrigerer Temperatur sich zu einer äusserst langweiligen Operation gestalten. Ja es kam mir vor, dass sich das zuletzt eingetragene in der Salpetersäure gar nicht mehr löste und die Nitrirung schliesslich auf dem Wasserboden zu Ende geführt werden musste.

Beim Eingiessen in Eiswasser fällt das Dinitrobenzil in grossen gelben Flocken aus. Man wäscht mit Wasser und mit verdünnter Sodalösung zur Entfernung von Paranitrobenzoësäure, die sich in nicht unerheblicher Menge bei der Reaktion bildet.

Das Paradinitrobenzil wird nach dem Trocknen in heissem Eisessig gelöst, woraus es in kleinen orangengelben Nädelchen krystallisirt. Dieselben werden zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in goldgelben glänzenden Blättchen. Bei langsamer Krystallisation aus Eisessig schiesst er in zolllangen flachen Nadeln an.

Der aus Benzol krystallisirte Körper schmilzt bei 208°.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

0,1595 gaben 0,3257 C O_2 und 0,0404 H_2 O

0,2557 gaben 21,5 cc N bei 712 B u. t = 13°.

berechnet für C_{14} H_8 N_2 O_6:	gefunden
C 56,00	C 55,69
H 2,66	H 2,81
N 9,33	N 9,29

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Aether, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzil, fast unlöslich in Petroleumäther.

Uebergiesst man das Paradinitrobenzil mit Alkohol und

setzt etwas alkohol. Kali zu, so entsteht sofort ein flockiger Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser vollständig löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung Paranitrobenzoësäure, charakterisirt durch ihre physikalischen Eigenschaften (Schm. 234°). Ausserdem ergab die sublimirte und dann aus Wasser umkrystallisirte Säure bei der Analyse Zahlen, wie die Nitrobenzoësäure sie fordert:

0,1305 gaben 0,2420 CO_2 und 0,0377 H_2O

berechnet für $C_7H_5NO_4$:	gefunden
C 50,03	C 50,05
H 2,99	H 3,11

Das Paradinitrobenzil verhält sich somit wie das Metadinitrobenzil gegen alkohol. Kali; auch hier konnte die Bildung von Nitrobenzilsäure nicht wahrgenommen werden.

Mit Zinn und Salzsäure wird es leicht reduzirt. Trägt man Tolandibromid in reine rauch. Salpetersäure ein, so tritt sofort oder nach einiger Zeit eine brillante Farbenerscheinung ein. Die Salpetersäure färbt sich nemlich, während das Dibromid sich auflöst, erst kirschroth, dann purpurroth; die Färbung bleibt einige Zeit stehen und geht schliesslich in gelbbraun über. Zusatz von Wasser bringt sie sofort zum Verschwinden unter Ausfällung des Nitroprodukts.

Diese Farbenreaktion kann zur Erkennung des Tolan benützt werden. Auch eine geringe Menge von Tolan giebt in wenig Alkohol gelöst mit einem Tropfen Brom einen Niederschlag von Dibromid, derselbe auf ein Stückchen Filtrirpapier gegossen, mit etwas Aether gewaschen und schliesslich in rauchende Salpetersäure gebracht, ruft die Farbenreaktion hervor. Stilben giebt mit Brom einen eben solchen Niederschlag, der aber mit Salpetersäure keine Farbenreaktion gibt. Diese Farbenerscheinung beruht vielleicht auf der Bildung eines intermediären Additionsproduktes der Salpetersäure zu Tolan. Die Bildung des Paranitrobenzils aus dem Tolandibromid stellt sich der Bildung des Benzils aus dem Tetra-

chlorid an die Seite. Die Salpetersäure wirkt hier, wie dort die Schwefelsäure auch substituirend in der Seitenkette.

Wenn mann sich die Bildung des Benzils aus dem Tetrachlorid durch folgende Gleichung ausgedrückt denkt:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5\ C\ Cl_2 \\ C_6\ H_5\ C\ Cl_2 \end{matrix} + 2\ SO_4\ H_2 = \begin{matrix} C_6\ H_5 \cdot C\ SO_4 \\ C_6\ H_5 \cdot C\ SO_4 \end{matrix}$$

mit Wasser:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5\ C\ O \\ C_6\ H_5\ C\ O \end{matrix} + 2\ SO_4\ H_2$$

so kann man sich auch vorstellen, dass bei Einwirkung der Salpetersäure auf Dibromid als Zwischenprodukt ein Körper entsteht

$$\begin{matrix} NO_2\ C_6\ H_4\ C\ (NO_3)_2 \\ NO_2\ C_6\ H_4\ C\ (NO_3)_2, \end{matrix}$$

welcher die rothe Färbung bewirkt.

Sagumeny[1]) erhielt durch direkte Nitrirung von Benzil mit heisser rauchender Salpetersäure 2 isomere Dinitroprodukte. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrirungsproduktes schieden sich — nach seiner Angabe — moosartige Krystalle aus, welche bei längerem Liegen in gelbe octaedrische und fast farblose tafelförmige Krystalle zerfallen. Die Octaeder schmelzen bei 131°, die Tafeln bei 147°. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass die von Sagumeny als moosartig beschriebenen Krystalle mit dem in verfilzten Nädelchen krystallisirenden Metadinitrobenzil identisch sind. Der Unterschied der Schmelzpunkte (119 und 131°) ist ein geringer und wenn man bedenkt, dass oft kaum nachweisbare Verunreinigungen den Schmelzpunkt eines Körpers wesentlich alteriren, kaum entscheidend. Höher anzuschlagen ist die Umwandlung des von Sagumeny erhaltenen Körpers in 2 andere, allein dieselbe kann durch Umstände bedingt sein, die bei Entstehung des von mir erhaltenen Körpers nicht

[1]) Berichte, 5, 1100.

auftreten konnten. Einen definitiven Entscheid wird freilich nur eine vergleichende Untersuchung dieser Körper geben.

Verhalten der Tolandichloride gegen Brom.

Limpricht und Schwanert[1]) theilen mit, dass die beiden Dichloride in aetherischer Lösung mit Brom versetzt, kein Brom addiren, dass nach Verdunsten des Aethers und des Broms die beiden Dichloride unverändert zurückbleiben. Zu demselben Resultate gelangte ich, als ich in chloroformscher Lösung Brom mit den Tolandichloriden zusammenbrachte. Es zeigte sich überhaupt, dass in Lösungsmitteln das Brom sich nicht anzulagern vermag.

Bringt man aber das Brom dampfförmig mit den festen Dichloriden zusammen, so findet Einwirkung statt.

Man verfährt nach der Methode, welche Baeyer[2]) zur Bromirung der Orthonitrozimmtsäure anwendet. Die feingepulverten Dichloride werden auf Uhrgläsern in dünner Schicht Bromdämpfen ausgesetzt. Das α-Chlorid nimmt in Berührung mit den Bromdämpfen nach kurzer Zeit eine breiige Consistenz an, ebenso das β-Chlorid, mit welchem das Brom intensiver wirkt.

Nach Uebergiessen des Reaktionsproduktes mit Aether, welcher beim Verdampfen das mechanisch anhaftende Brom wegnimmt, hinterbleibt ein Krystallmehl oder bei langsamem Verdunsten des Aethers auch grosse Krystalle. Das aus dem α-Chlorid erhaltene Produkt krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Prismen oder glänzenden Blättchen, es schmilzt bei 143° und giebt ein wenig über den Schmelzpunkt erhitzt Brom ab. Das aus β-Chlorid erhaltene krystallisirt, ebenfalls in glänzenden Blättchen, die bei 196° schmelzen und kein Brom abgeben.

Es erübrigt nun einen Versuch zu machen die Ver-

[1]) Berichte, 4, 380.

[2]) Berichte, XIII, 2257.

schiedenheit der beiden Tolandichloride auf Grund der vorliegenden Thatsachen zu erklären. Beginnen wir mit der Bildung der beiden Dichloride und dem Tetrachlorid, so können wir schon aus dieser Entstehung den Schluss ziehen, dass ihnen die gleiche chem. Constitution zukommt und zwar die durch folgende Formel ausgedrückte $\begin{matrix} C_6H_5C\,Cl. \\ C_6H_5C\,Cl. \end{matrix}$ Dieser Schluss lässt sich durch folgende Ueberlegung rechtfertigen. In dem Tolantetrachlorid, welchem unzweifelhaft die Constitutionsformel $\begin{matrix} C_6H_5\,CCl_2 \\ C_6H_5\,CCl_2 \end{matrix}$ zukommt, haben wir einen symmetrisch constituirten Körper. Zinkstaub mit diesem Körper in Berührung gebracht wird seine Anziehung in gleicher Weise auf alle 4 Chloratome geltend machen; aber nur 2 folgen in erster Linie dem Zuge; da die 4 Chloratome bei der symmetrischen Constitution des Körpers gleich fest gebunden sind, werden jedenfalls 2 Chloratome dem Zuge folgen, durch deren Austritt die symmetrische Lagerung der Atome nicht gestört wird. Zur Entstehung eines Körpers von der Constitution $\begin{matrix} C_6H_5C\,Cl\,2 \\ C_6H_5C = \end{matrix}$ müsste man annehmen dass die Chloratome an den beiden —C—C— nicht gleich fest gebunden sind, was mit der symmetrischen Constitution der Tetrachlorid eben unvereinbar ist.

Dafür dass den beiden Dichloriden die gleiche chem. Constitution zukommt, spricht ferner die Identität der aus beiden erhaltenen Nitroproducte. Zwei Körper von der Constitution $\begin{matrix} C_6H_5C\,Cl_2 \\ C_6H_5C = \end{matrix}$ u. $\begin{matrix} C_6H_5C\,Cl \\ C_6H_5C\,Cl \end{matrix}$ könnten nicht die gleichen Nitroproducte liefern.

Ein Körper von der Formel $(C_6H_5)_2\,C{-}CCl_2$ braucht meines Erachtens hier gar nicht in Betracht gezogen werden, da seine Bildung aus dem Tetrachlorid höchst unwahrscheinlich ist. Man müsste hier eine Umlagerung annehmen,

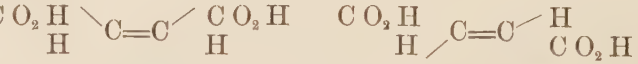
welche entgegengesetzt den bisher beobachteten Umlagerungen zu einer unsymmetrischen Lagerung der Atome führen würde.

Somit bliebe nichts anderes übrig als die beiden Dichloride in die Klasse der physikalisch isomeren Körper zu weisen, wenn nicht die Einwirkung von Brom auf die beiden Chloride zwei verschiedene Reaktionsprodukte ergeben hätte. Der wesentlichste Unterschied der beiden Körper besteht nun darin, dass der eine schon wenig über den Schmelzpunkt erhitzt sein Brom wieder abgiebt, der andere dagegen das Brom auch weit über den Schmelzpunkt erhitzt nicht fahren lässt. Dieses Verhalten lässt sich vielleicht am einfachsten durch die Annahme erklären, dass wir es in dem einen Falle mit einem Additionsproduct des Broms an den ganzen Atomcomplex nach Art der Molekularverbindungen zu thun haben, im andern Falle mit einer Anlagerung des Broms an die freien Affinitäten des Kohlenstoffs. Jedenfalls wäre durchaus nicht einzusehen, — würden in den beiden Brom-Additionsprodukten Körper von der Constitution $\begin{matrix} C_6 H_5 C' Br_2 \\ C_6 H_5 C' Cl_2 \end{matrix}$ u. $\begin{matrix} C_6 H_5 C' Cl Br \\ C_6 H_5 C' Cl Br \end{matrix}$ vorliegen, — warum der eine leichter Brom abgeben soll als der andere. Dass nun aber in dem einen Fall eine wirkliche Atombindung, in dem andern Fall eine Art Molekularverbindung vorliegt, kann man damit erklären, dass das β-Chlorid aus dem einfachen Molekül $\begin{matrix} C_6 H_5 C'' Cl \\ C_6 H_5 C'' Cl \end{matrix}$ besteht, während dem andern — α-Chlorid — ein complicirteres Molekul zu Grunde liegt $[(C_6 H_5) C_2 Cl_2]n$, in welchem keine doppelte Bindung mehr vorhanden, welches daher das Brom nicht so fest zu binden vermag.

Zu einer anderen Auffassung würde man gelangen, wenn man annähme, dass in dem einen Falle — bei der leichterfolgenden Abspaltung des Broms — Anlagerung also $C_6 H_{52} C_2 Cl_2 Br_2$ stattfand, im andern Falle, wo keine Abspaltung von Br erfolgte, aber Substitution ein-

trat. Bei dieser Auffassung käme man zu einer der vorigen entgegengesetzten Vorstellung über die Bedingungsverhältnisse, in den Molekülen der beiden Dichloriden in soferne man dem bei 143° schmelzenden die Formel $C_6 H_5 C Cl =$ $Cl C \cdot C_6 H_5$ zuschreiben müsste, während für das bei 63° schmelzende ein complicirters Molkül ohne doppelte Bindung anzunehmen wäre. Wenn dem so wäre müsste es freilich auffallend erscheinen, dass das einfachere constituirte Dichlorid einen höheren Schmelzpunkt zeigt als das complicirter zusammengesetzte. Einen definitiven Entscheid hierüber wird eine eingehende Untersuchung dieser Bromkörper geben, welche vorläufig wegen Mangels am Material nicht ausgeführt werden konnte.

Eine dritte Auffassung der Isomerie der beiden Dichloride ergiebt sich, wenn man der Erklärung folgt, welche Le Bel [1]) für die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure giebt. Le Bel kommt auf Grund der von Kekulé u. Anschütz ermittelten Thatsache, dass die Maleïnsäure bei der Oxydation active Weinsäure, die Fumarsäure Traubensäure liefert zur Aufstellung folgender Formeln, welche eine räumliche Vorstellung in Anspruch nehmen, insofern in ihnen eine verschiedene räuml. Stellung der Atome im gleichartigen Moleküle anzunehmen ist:



Maleinsäure Fumarsäure

Für diese Vorstellung ist es wesentlich, dass man sich die beiden C=C und die mit ihnen verbundenen Atome und Atomgruppen in starrer Verbindung denkt, wäre das nicht der Fall, wären die Atome in einer beständigen Bewegung, so müsste bei der Oxydation der Reihe nach jede der 4 Weinsäuren und zwar sowohl aus der Fumar- wie der Maleinsäure erhalten werden.

[1]) Bulletin XXXVII, 301 de la société chimique.

Ueberträgt man diese Vorstellung auf die Tolandichloride, welche ja durch das Vorhandensein der ungesättigten C=C-Gruppe eine gewisse Aehnlichkeit mit Fumar und Maleïnsäure zeigen, so kann man sich dieselben ebenso constituirt denken:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \quad \text{u.} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Diese beiden Körper konnten recht gut identische Nitroproducte liefern; ebenso würde ihre Entstehung aus dem Tetrachlorid, welches man sich dann folgendermassen constituirt denken müsste:

$$\begin{matrix} & Cl & & Cl & \\ C_6H_5 & C & - & C & C_6H_5, \\ & Cl & & Cl & \end{matrix}$$

der Erklärung keine Schwierigkeiten machen; weniger leicht lässt sich aber mit dieser Vorstellung das Verhalten der Bromkörper erkären. Eine Entscheidung darüber, ob diese Erklärungsweise eine berechtigte und wenn sie berechtigt ist, welche Constitution dem einen und welche dem andern Dichlorid zukommt, könnte nur eine Untersuchung von Additionsproducten dieser Körper auf ihr optisches Verhalten liefern. Nur wenn das eine sich optisch activ, das andere optisch inactive zeigen würde, müsste diese Betrachtungsweise gründlichere Berücksichtigung erfahren.

Vorläufig scheint mir indessen die zuerst gegebene Auffassung der Verschiedenheit der Tolandichloride den Vorzug zu verdienen. Gleichwohl schien es mir von Wichtigkeit die Le Bel'sche auf van t'Hoff fussende Vorstellungsweise heran zu ziehen. Ist es doch unzweifelhaft, dass eine besondere Isomerie ausser durch Molecularverhältnisse, durch verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molekül bedingt sein kann.